

resin is preferably a (co)polymer containing at least one kind of a monomer component selected from an aromatic alkenyl compound component, a vinyl cyanide compound component and a (meth)acrylic ester component as a constituent.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-592452

DERWENT-WEEK: 200366

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame resisting resin composition, useful e.g.
for wall or housing material and electric appliances,
comprises resin component containing graft copolymers,
and bromine and antimony compounds

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI RAYON CO LTD [MITR]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0342607 (December 1, 1999) , 1999JP-0273461
(September 27, 1999) , 1999JP-0273462 (September 27, 1999) , 1999JP-0342608
(December 1, 1999) , 1999JP-0342609 (December 1, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 2001158845 A</u>	June 12, 2001	N/A
016 C08L 051/00		
TW 527367 A	April 11, 2003	N/A
000 C08F 265/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2001158845A	N/A	1999JP-0342607
December 1, 1999		
TW 527367A	N/A	2000TW-0119813
September 26, 2000		

INT-CL (IPC): C08F265/00, C08F285/00 , C08L025/00 , C08L033/06 ,
C08L033/18 , C08L051/00 , C08L101/16

RELATED-ACC-NO: 2001-350307, 2001-374248 , 2001-491942 , 2002-002312

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001158845A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A flame resisting resin composition comprises 100 parts by

weight of
a resin component containing graft copolymers, 5-40 parts of bromine-
type flame
resisting agent and 1-20 parts of an antimony compound.

DETAILED DESCRIPTION - A flame resisting resin composition comprises
100 parts
by weight of a resin component containing component (A) and/or
component (B),
5-40 parts of component (D) and 1-20 parts of component (E).
Component (A) is
a graft copolymer comprising 20-80 wt% of compounded rubber (produced
by
emulsion polymerization of 99-70 wt.% of alkyl (meth)acrylate monomer
containing a grafting agent and a crosslinking agent in the presence
of 1-30
wt.% of a diene type rubber having a wt. average particle size of 300
nm or
more) and 80-20 wt.% of monomer(s) selected from aromatic alkenyl,
(meth)acrylic ester and cyanide vinyl compounds. Component (B) is a
graft
copolymer (obtained by emulsion graft polymerization) comprising 20-
80 wt.% of
compounded rubber polymer (obtained by polymerizing 99-80 wt.% of a
monomer
mixture comprising 0.01-10 wt.% of polyfunctional monomer and 60-99.9
wt.% of
alkyl (meth)acrylate and 0-30 wt.% of a vinyl monomer in the presence
of 1-20
wt.% of polyorganosiloxane, by radical polymerization) and 80-20 wt.%
monomer(s) selected from aromatic alkenyl, (meth)acrylic ester and
vinyl
cyanide compounds. Component (D) is a bromine type flame resisting
agent.
Component (E) is an antimony compound.

USE - The flame resisting resin composition is useful for exterior
and interior
members and parts, wall material, housing material, electric
appliance members
and parts etc.

ADVANTAGE - The composition shows excellent flame resistance, high
impact
strength, light resistance and chemical resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: FLAME RESISTANCE RESIN COMPOSITION USEFUL WALL HOUSING
MATERIAL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-158845

(P2001-158845A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ノート*(参考)
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 285/00		C 0 8 F 285/00	4 J 0 2 6
C 0 8 L 25/00		C 0 8 L 25/00	
33/06		33/06	
33/18		33/18	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-342607	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成11年12月1日 (1999.12.1)	(72) 発明者	中井 義博 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72) 発明者	藤井 秀幸 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れ、かつ、耐薬品性、耐光性にも優れた難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 アルキル(メタ)アクリレートゴム成分を有する複合ゴム質重合体に単量体がグラフト重合した、二種類のグラフト共重合体のうち少なくとも一方と、難燃剤とを含有する難燃性樹脂組成物である。この難燃性樹脂組成物には熱可塑性樹脂(C)が含有されていてもよく、熱可塑性樹脂(C)としては、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分、(メタ)アクリル酸エステル成分から選ばれる少なくとも一種の単量体成分を構成成分とする(共)重合体が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)成分および/または(B)成分を含む樹脂成分100重量部に対し、下記の(D)成分5〜40重量部と、(E)成分1〜20重量部が配合されていることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(A) 重量平均粒子径が300nm以上であるジエン系ゴム(a-1)1〜30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤を含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99〜70重量%を乳化重合して得られる複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20〜80重量%に、

芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(a-3)80〜20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

(B) ポリオルガノシロキサン(b-1)1〜20重量%の存在下で、多官能性単量体0.01〜10重量%と、アルキル(メタ)アクリレート60〜99.9重量%と、これらと共重合可能なビニル単量体0〜30重量%からなる単量体混合物(b-2)99〜80重量%をラジカル重合して得られる複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20〜80重量%に、

芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80〜20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

(D) 臭素系難燃剤

(E) アンチモン化合物

【請求項2】 樹脂成分には、さらに熱可塑性樹脂

(C)が含まれることを特徴とする請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 樹脂成分が、(A)成分および/または(B)成分30〜95重量%と、(C)成分70〜5重量%とからなることを特徴とする請求項2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 ジエン系ゴム(a-1)は、酸基含有共重合体ラテックスからなる肥大化剤で肥大化されたものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 グラフト共重合体(B)の重量平均粒子径が、70〜200nmであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂(C)が、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一種の単量体を構成成分とする(共)重合体であることを特徴とする請求項2ないし5のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂成分100重量部に対して、塩素化ポリエチレン(F)0.1〜10重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか

に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 樹脂成分100重量部に対して、ポリテトラフルオロエチレン(G)0.001〜0.5重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 ポリテトラフルオロエチレン(G)の分子量が100万以上であることを特徴とする請求項8に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】 樹脂成分100重量部に対して、ベンゾトリアゾール系化合物(H)0.1〜3.0重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項11】 樹脂成分100重量部に対して、シリコンオイル(I)0.001〜0.5重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐光性、耐衝撃性、成形光沢に優れ、かつ、耐薬品性にも優れた難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂は、各種電機製品、建材部品等の様々な分野で使用されている。熱可塑性樹脂のうち、例えばスチレン系樹脂組成物は、その優れた機械特性や電気的特性から、特に広範囲に使用されてきた。しかし、最近では、テレビセット、CRT、各種コンピュータ、OA機器、家電製品などに使用されるスチレン系樹脂組成物には、以前にも増して非常に高い難燃性が要求されてきていて、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)樹脂等のスチレン系樹脂を様々な方法で難燃化させた難燃性樹脂材料が提案されている。樹脂材料の最も一般的な難燃化方法は、ハロゲン系化合物、アンチモン化合物等の難燃剤を樹脂に練り込む方法である。また、高い難燃性の指標としては、例えば、米国アンダーライターズラボラトリーズ(UL)規格94に基づく自己消火性(V-0、V-1、V-2クラス)が挙げられる。

【0003】樹脂材料に要求される重要な特性としては、その他に耐光性がある。例えば家庭用ガス・水道メーター、屋外照明装置等のように室外で使用される電機機器は、太陽光や降雨、風等にさらされる可能性が高く、このような電機機器に耐光性が不十分な樹脂材料が使用されると、樹脂材料の劣化に伴って意匠性が損なわれたり、さらにはクラックや割れが生じることがある。そのため、室外で使用される電機機器には、優れた耐光性を有する樹脂材料が要求される。しかし、難燃化剤としてハロゲン系化合物が添加された従来のスチレン系樹脂は耐光性が悪いという問題があった。

【0004】そこで、このような耐光性が必要とされる

樹脂材料には、耐光性を改善するために紫外線吸収剤や立体障害アミン系光安定剤を添加することが広く行われてきた。また、特開平9-40828号公報や特開平9-48900号公報、特開平9-59463号公報、特開平9-255841号公報、特開平9-255842号公報、特開平10-7870号公報には、ハロゲン系化合物の中では比較的着色が少ない臭素化ビスフェノール型エポキシ化合物またはその反応物を難燃化剤として使用することによって、耐光性を向上させる手法が提案されている。また、特開平9-235444号公報や特開平11-35789号公報には特定の色素や染料または顔料を添加して難燃性樹脂材料の耐光性を改良する手法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の様な紫外線吸収剤や立体障害アミン系光安定剤を添加する手法や、特開平9-40828号公報や特開平9-48900号公報、特開平9-59463号公報、特開平9-255841号公報、特開平9-255842号公報、特開平10-7870号公報に提案されている、臭素化ビスフェノール型エポキシ系化合物またはその反応物を難燃剤として使用する手法、さらには特開平9-235444号公報や特開平11-35789号公報に提案されている特定の色素や染料または顔料を添加する手法では、樹脂材料の耐衝撃性や成形外観、難燃性を維持したまま、耐光性をある程度改良することはできなかった。

【0006】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、耐衝撃性に優れ、かつ、耐薬品性、耐光性にも優れた難燃性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定のグラフト共重合体と、難燃剤とを含有する樹脂組成物の耐光性、衝撃特性、耐薬品性について鋭意検討したところ、驚くべきことに、特定の複合化されたアルキル(メタ)アクリレートゴム成分を有するグラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物が、良好な衝撃特性、難燃性、耐光性、耐薬品性を示すことを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、下記の(A)成分および/または(B)成分からなる樹脂成分100重量部に対し、下記の(D)成分5~40重量部と、(E)成分1~20重量部が配合されている難燃性樹脂組成物を要旨とする。

(A)重量平均粒子径が300nm以上であるジエン系ゴム(a-1)1~30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤とを含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99~70重量%を乳化重合して得られる複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20~80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリ

ル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(a-3)80~20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

(B)ポリオルガノシロキサン(b-1)1~20重量%の存在下で、多官能性単量体0.01~10重量%と、アルキル(メタ)アクリレート60~99.9重量%と、これらと共重合可能なビニル単量体0~30重量%からなる単量体混合物(b-2)99~80重量%をラジカル重合して得られる複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20~80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80~20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

(D)臭素系難燃剤

(E)アンチモン化合物

上記樹脂成分には、さらに熱可塑性樹脂(C)が含まれてもよい。また、上記樹脂成分は、(A)成分および/または(B)成分からなるグラフト共重合体30~95重量%と、(C)成分70~5重量%とからなることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性樹脂組成物を構成するグラフト共重合体(A)中のジエン系ゴム(a-1)は、ブタジエン、イソプレン等のジエン成分と、これらと共重合可能な単量体成分を構成成分とするゴム質重合体であり、重量平均粒子径が300nm以上のものである。重量平均粒子径が300nm未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性が低下する。このような重量平均粒子径を有するジエン系ゴム(a-1)は、例えば、酸基含有共重合体ラテックスからなる肥大化剤でジエン系ゴム(a-1)粒子を肥大化することにより得られる。

【0010】肥大化剤として用いられる酸基含有共重合体ラテックスとは、酸基含有単量体と、アクリル酸アルキルエステルとを共重合体の構成成分とする共重合体ラテックスである。酸基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられ、アクリル酸アルキルエステルとしてはアルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルが好ましい。酸基含有共重合体中の酸基含有単量体成分の重量割合は、ジエン系ゴム(a-1)を肥大化させる際のラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるジエン系ゴム(a-1)の平均粒子径を300nm以上に制御しやすいことから、共重合体中3~30重量%、さらに好ましくは10~25重量%である。また、酸基含有共重合体ラテックス中の酸基含有共重合体の重量平均粒子径は、ジエン系ゴム(a-1)を肥大化させる際のラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるジエン系ゴ

ム(a-1)の平均粒子径を300nm以上に制御しやすいことから、100~200nmが好ましい。肥大化は、乳化重合で得られた小粒子径のジエン系ゴム(a-1)ラテックス中に、上記酸基含有共重合体ラテックスを添加することによって行う。

【0011】グラフト共重合体(A)を構成する複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))は、重量平均粒子径が300nm以上のジエン系ゴム(a-1)1~30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤とを含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99~70重量%を乳化重合して得られるものである。ジエン系ゴム(a-1)の量が1重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の低温衝撃特性が低下し、一方、30重量%を超える場合は耐光性が低下する場合がある。

【0012】アルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)中のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートや、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリレートが好ましい。アルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)中のグラフト交叉剤としては、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられ、単独または2種類以上混合して用いられる。アルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)中の架橋剤としてはエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられ、単独または2種類以上混合して用いられる。

【0013】複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))は、重量平均粒子径が300nm以上のジエン系ゴム(a-1)ラテックスに、グラフト交叉剤と架橋剤とを含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)を添加して乳化重合することによって得られる。乳化重合には、ラジカル重合開始剤や乳化剤を使用する。ラジカル重合開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中ではレドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。また、乳化剤としては特に制限はないが、乳化重合時のラテックスの安定性が優れ、重合率を高められることから、サルコシン酸ソーダ、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹼等の各種カルボン酸塩が好ましい。さらにこれらの中で

は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時のガス発生が抑制できることからアルケニルコハク酸ジカリウムが好ましい。

【0014】複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))の粒子径分布には特に制限はないが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時の光沢が優れることから、粒子径が100nm未満の粒子の割合が、5~20重量%である複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))が好ましい。粒子径が100nm未満の粒子の割合が5重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向を示し、一方、粒子径が100nm未満の粒子の割合が20重量%を超えると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物を高温成形した時の成形品表面の光沢が低下する傾向を示す。

【0015】グラフト共重合体(A)は、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体成分(a-3)を乳化グラフト重合して製造することができる。単量体成分(a-3)のうち芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。これらのうち、単量体成分(a-3)として、スチレンとアクリロニトリルの混合物を使用すると、グラフト共重合体(A)の熱安定性が優れるため好ましい。

【0016】グラフト共重合体(A)は、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20~80重量%に対して、単量体成分(a-3)80~20重量%を乳化グラフト重合させて得られる。このような重量割合で乳化グラフト重合すると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れるため好ましい。単量体成分(a-3)の量が20重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下し、一方、80重量%を超えると耐衝撃性が低下する場合がある。さらに好ましくは、グラフト共重合体(A)中、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))が40~70重量%で、単量体成分(a-3)は60~30重量%である。このような場合、最終的に得られる難燃性樹脂組成物は良好な耐衝撃性と顔料着色性をバランス良く発現するため好ましい。

【0017】グラフト共重合体(A)を製造する際の乳化グラフト重合は、乳化剤を使用してラジカル重合技術により行う。また、単量体成分(a-3)中には、グラフト率やグラフト成分の分子量を制御するための各種連

鎖移動剤を添加することができる。この際に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中でレドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。乳化剤としては特に制限はないが、乳化重合時のラテックスの安定性が優れ、重合率が高められることから、サルコシン酸ソーダ、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹸等の各種カルボン酸塩が好ましい。より好ましくは、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時のガス発生を抑制できることからアルケニルコハク酸ジカリウムが好ましい。

【0018】乳化グラフト重合で得られたグラフト共重合体(A)ラテックスは、ついで、凝固剤を溶解させた熱水中に投入され、凝析、固化される。凝固剤としては、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸等の無機酸や、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の金属塩等を用いることができる。このうち、グラフト共重合体(A)の生産性が優れ、かつ、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の成形時における熱着色が優れることから無機酸が好ましい。ついで、上述のように凝固剤を使用して固化させたグラフト共重合体(A)を、水または温水中に再分散させてスラリー状とし、グラフト共重合体(A)中に残存する乳化剤残渣を水中に溶出させ、洗浄する。洗浄後、スラリーを脱水機等で脱水し、得られた固体を気流乾燥機等で乾燥し、グラフト共重合体(A)が粒子状で得られる。この際の洗浄条件としては特に制限はないが、乾燥後のグラフト共重合体(A)中に含まれる乳化剤残渣量が0.5~2重量%の範囲となる条件で洗浄することが好ましい。グラフト共重合体(A)中の乳化剤残渣が0.5重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の流動性が低下する傾向を示し、一方、2重量%を超えると、難燃性樹脂組成物を高温で成形する際のガス発生量が大きくなる傾向を示す。グラフト共重合体(A)中の乳化剤残渣の量は、上述のグラフト共重合体(A)の洗浄条件に加え、使用する乳化剤の量によっても変化する。そこで、グラフト共重合体(A)中の乳化剤残渣量を0.5~2重量%とするために好ましい乳化剤使用量は、得られるグラフト共重合体(A)100重量部に対して、0.5~5重量部であり、さらに好ましくは0.5~1.5重量部である。

【0019】グラフト共重合体(A)の重量平均粒子径には特に制限はないが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が優れることから、200~500nmであることが好ましく、さらに好ましくは230~400nm、より好ましくは260~350nmである。また、グラフト共重合体(A)の好ましい特性としては、20℃/分の昇温条件で熱重量分析した際に、グラフト

共重合体(A)の重量が1重量%減少する温度が300℃以上であることである。この温度が300℃未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時のガス発生量が増大する傾向を示す。

【0020】本発明の難燃性樹脂組成物を構成するグラフト共重合体(B)中のポリオルガノシロキサン(b-1)には特に制限はないが、好ましくは、ビニル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。さらに好ましくは、ビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位0.3~3モル%と、ジメチルシロキサン単位97~99.7モル%からなり、さらに3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリジメチルシロキサン中の全ケイ素原子に対し1モル%以下のポリオルガノシロキサンである。ポリオルガノシロキサン(b-1)粒子の大きさには特に制限はないが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が優れることから、重量平均粒子径は200nm以下が好ましく、さらに好ましくは100nm以下である。

【0021】ポリオルガノシロキサン(b-1)において、ビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位が0.3モル%未満では、ポリオルガノシロキサン(b-1)とアルキル(メタ)アクリレートゴム(b-2)との複合化が不十分となる場合がある。その結果、最終的に得られる難燃性樹脂組成物成形品の表面においてポリオルガノシロキサン(b-1)がブリードアウトし、成形品の外観が不良となりやすい。また、ポリオルガノシロキサン(b-1)中のビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位が3モル%を超える場合や、3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリオルガノシロキサン中の全ケイ素原子に対し1モル%を超える場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低くなりやすい。さらに、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と成形外観がともに優れることから、好ましくは、ポリオルガノシロキサン(b-1)中のビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位は0.5~2モル%、より好ましくは0.5~1モル%である。

【0022】ポリオルガノシロキサン(b-1)の製造に用いられるジメチルシロキサンとしては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3~7員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられ、これらは単独または二種以上混合して用いられる。

【0023】ビニル重合性官能基を含有するシロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有し、かつ、ジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるものである。ジメチルシロキサンとの反応性を考慮すると、ビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシラン化合物が好ましい。具体的には、β-メタクリロイルオキ

シエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエチルシラン、 δ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、 p -ビニルフェニルジメトキシメチルシランさらに γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。これらビニル重合性官能基を含有するシロキサンは、単独で、または二種以上の混合物として用いることができる。

【0024】ポリオルガノシロキサン(b-1)を製造するためには、まず、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基を含有するシロキサンからなる混合物に、必要に応じてシロキサン系架橋剤を添加して、乳化剤と水によって乳化させてラテックスを得る。ついで、このラテックスを高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化させる。ホモジナイザー等の高圧乳化装置を使用すると、ポリオルガノシロキサン(b-1)ラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい。そして、この微粒子化後のラテックスを酸触媒が含まれる酸水溶液中に添加して高温下で重合させる。重合の停止は、反応液を冷却し、さらに苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することにより行う。

【0025】酸触媒の添加方法は、あらかじめ、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに酸触媒を混合する方法でもよいし、高温の酸水溶液を、シロキサン混合物が微粒子化したラテックス中に一定速度で滴下する方法でもよい。しかし、得られるポリオルガノシロキサンの粒子径を制御しやすいことから、シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化させて重合する場合は2時間以上、さらに好ましくは5時間以上である。シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを、酸触媒の水溶液中に滴下する方法では、ラテックスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。また、重合温度は、50℃以上が好ましく、さらに好ましくは80℃以上である。

【0026】ポリオルガノシロキサン(b-1)を製造する際に使用されるシロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブ

キシシラン等が挙げられる。また、乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。これらの中では、特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。これらの乳化剤は、シロキサン混合物100重量部に対して、0.05~5重量部程度の範囲で使用される。0.05重量部未満では使用量が少なく分散状態が不安定となり、微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。また、5重量部を超えると使用量が多く、乳化剤そのものの色やそれに起因する熱可塑性樹脂組成物の劣化によって成形品の色に大きな影響を与える場合がある。

【0027】ポリオルガノシロキサン(b-1)の重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は一種でまたは二種以上を組み合わせて用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサン(b-1)ラテックスの安定化作用にも優れているため、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、 n -ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、 n -ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサン(b-1)ラテックスに使用した乳化剤の色が難燃性樹脂組成物成形品の色に与える影響を、小さく抑えることができる。

【0028】グラフト共重合体(B)を構成する複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))は、ポリオルガノシロキサン(b-1)1~20重量%の存在下で、単量体混合物(b-2)99~80重量%をラジカル重合して得られる。複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))中のポリオルガノシロキサン(b-1)の量が1重量%未満では、ポリオルガノシロキサン(b-1)量が少ないため耐衝撃性が低くなり、20重量%を超えると最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下する場合がある。また、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れることから、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))中のポリオルガノシロキサン(b-1)は、好ましくは6~20重量%、さらに好ましくは10~20重量%である。

【0029】単量体混合物(b-2)は、多官能性単量体0.01~10重量%と、アルキル(メタ)アクリレート60~99.9重量%と、これらと共重合可能なビニル単量体0~30重量%からなる。多官能性単量体としては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレ

ト、1, 4-ブチレンジグリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性アルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは単独または二種以上併用して用いることができるが、得られるグラフト共重合体(B)の耐衝撃性と低温度成形時の光沢が、ともに優れることから、アリルメタクリレートと1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレートを併用することが好ましい。また、多官能性単量体は、単量体混合物(b-2)中、通常0. 1~10重量%、好ましくは0. 2~5重量%、さらに好ましくは0. 2~1重量%である。

【0030】単量体混合物(b-2)を構成するアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられる。これらは単独で、または二種以上を併用できるが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と成形光沢がともに優れることから、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0031】単量体混合物(b-2)には、アルキル(メタ)アクリレートおよび多官能性単量体以外に、これらと共重合可能なビニル系単量体が含まれていてもよい。共重合可能なビニル系単量体としては、特に制限はないが、例えば、前述の芳香族アルケニル化合物やシアン化ビニル化合物等を任意に利用できる。

【0032】複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))は、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックス中へ、単量体混合物(b-2)を添加し、通常ラジカル重合開始剤を用いて重合することによって得られる。単量体混合物(b-2)は、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックスと、一括で混合されてもよいし、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックス中に一定速度で滴下されてもよい。しかし、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が優れることから、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックスと一括で混合される方法が好ましい。重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0033】グラフト共重合体(B)は、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20~80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれ、少なくとも一種の単量体(b-3)80~20重量%

を乳化グラフト重合して得られる。グラフト重合体(B)中、単量体(b-3)が20重量%未満では、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下する傾向を示し、また、80重量%を超えると複合ゴム重合体((b-1)+(b-2))量が低くなるため、耐衝撃性が低くなりやすい。好ましくは、顔料着色性と耐衝撃性がともに優れることから、単量体(b-3)は70~30重量%、さらに好ましくは65~35重量%である。グラフト共重合体(B)の粒子径は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れることから、重量平均粒子径が70~200nmであることが好ましく、さらに好ましくは100~150nmである。

【0034】単量体(b-3)に用いられる芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。このうち、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の熱安定性が優れることからスチレンおよびアクリロニトリルの混合物が好ましい。

【0035】グラフト重合体(B)は、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))のラテックスに、単量体(b-3)を加え、ラジカル重合開始剤を作用させることにより、一段であるいは多段で得られるが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性が優れるため、二段以上で重合を行うことが好ましい。単量体(b-3)中にはグラフトポリマーの分子量やグラフト率を調整するための各種連鎖移動剤を添加することができる。また、グラフト重合の際には、重合ラテックスを安定化させ、さらにグラフト共重合体(B)の平均粒子径を制御するために乳化剤を添加することができる。乳化剤としては、特に制限はないが、カチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤およびノニオン系乳化剤等が好ましい。さらには、スルホン酸塩乳化剤または硫酸塩乳化剤と、カルボン酸塩乳化剤を併用する方法が好ましい。グラフト重合が終了した後、ラテックスを酢酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の金属塩が溶解した熱水中に投入し、凝析、固化することによりグラフト共重合体(B)粒子を分離、回収することができる。

【0036】グラフト共重合体(B)は、アセトン溶媒に対する不溶分を70~99重量%含み、かつ、アセトン可溶分を0. 2g/100ccN、N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が0. 30~0. 70dl/gであることが好ましい。アセトン溶媒に対する不溶分が70重量%未満の場合は、最終的

に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一方、99重量%を超えると成形光沢が低下する。また、アセトン可溶分を0.2g/100ccN、N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が0.30dl/g未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一方、0.70dl/gを超えると低温度成形時の光沢が低下する傾向がある。最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と低温度成形時の光沢が、ともに優れることから、アセトン不溶分のより好ましい範囲は、75~95重量%、さらに好ましくは80~95重量%である。また、アセトン可溶分を0.2g/100ccN、N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度は、より好ましくは0.50~0.70dl/gで、さらに好ましくは0.55~0.65dl/gの範囲である。

【0037】上記のようなアセトン不溶分量と、アセトン可溶分の還元粘度を有するグラフト共重合体(B)を製造する方法としては特に制限はないが、好ましい製造方法として、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))に単量体(b-3)をラジカル重合させる際の条件を制御する以下の4種の方法が挙げられる。第1の方法としては、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))に単量体(b-3)を重合させる際に使用するラジカル重合開始剤の量を制限する方法が挙げられる。具体的には、ラジカル重合開始剤として、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、ロンガリットおよびヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤を使用する場合は、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩の使用量か、ロンガリットの使用量か、ヒドロパーオキシドの使用量を少なくする方法である。これらの使用量を多くすることによりアセトン不溶分量は増加し、また、アセトン可溶分の還元粘度は低下する傾向にある。第2の方法は、単量体(b-3)中に、各種メルカプタン化合物、スチレンジイマー等の連鎖移動剤を添加して使用する方法である。第3の方法は、重合温度を、用いるラジカル重合開始剤に適正な温度に制限する方法である。重合温度が低い場合には発生するラジカル数が少なく、アセトン不溶分量が少なく、また、アセトン可溶分の還元粘度が高くなる傾向にある。重合温度が高い場合には、一時的なラジカル発生数は多くなるものの、すぐに重合開始剤が消失し、結果として再びアセトン不溶分量が少なく、また、アセトン可溶分の還元粘度が高くなる傾向にある。第4の方法としては使用する乳化剤の使用量を調節する方法である。乳化剤量が少ない場合には、アセトン不溶分量は高くなり、また、アセトン可溶分の還元粘度は上昇する傾向にある。逆に、用いる乳化剤量が多い場合には、アセトン不溶分量は低くなり、また、アセトン可溶分の還元粘度は低下する傾向にある。以上の4方法の中で、使用するラジカル重合開始剤の量を制限する第1の

方法が、アセトン不溶分量とアセトン可溶成分の還元粘度を制御しやすいことから好ましい。

【0038】本発明で使用される熱可塑性樹脂(C)としては、最終的に得られる難燃性樹脂組成物が、良好な耐衝撃性、耐光性、顔料着色性を発現することから、ポリカーボネート樹脂、PBT樹脂、PET樹脂等の樹脂、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分、(メタ)アクリル酸エステル成分から選ばれる少なくとも一種の単量体成分を構成成分とする(共)重合体、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分およびN置換マレイミド成分を構成成分とする共重合体が好ましい。より好ましくは、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分、(メタ)アクリル酸エステル成分から選ばれる少なくとも一種の単量体成分を構成成分とする(共)重合体が好ましい。好ましい熱可塑性樹脂(C)の具体例としては、アクリロニトリル-スチレン共重合体(SAN)樹脂、ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂、スチレン-メチルメタクリレート共重合体(MS)樹脂、ポリスチレン樹脂およびアクリロニトリル-スチレン-メチルメタクリレート三元共重合体である。

【0039】本発明の難燃性樹脂組成物は、グラフト共重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)を含む樹脂成分と、臭素系難燃剤(D)と、アンチモン化合物(E)を含む。樹脂成分には、さらに熱可塑性樹脂(C)が含まれていてもよい。本発明の難燃性樹脂組成物の樹脂成分は、グラフト共重合体(A)10~90重量%とグラフト共重合体(B)90~10重量%からなることが好ましい。また、熱可塑性樹脂(C)をさらに添加する場合には、樹脂成分中のグラフト共重合体(A)、グラフト共重合体(B)および熱可塑性樹脂(C)の重量割合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性、剛性および耐光性が同時に優れることから、グラフト共重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)が30~95重量%であり、熱可塑性樹脂(C)が5~70重量%であることが好ましい。さらに、樹脂成分中、グラフト共重合体(A)10~90重量%とグラフト共重合体(B)90~10重量%からなるグラフト共重合体が40~95重量%で、熱可塑性樹脂(C)が60~5重量%であることが好ましい。樹脂成分には、少なくともグラフト共重合体(A)か、グラフト共重合体(B)の一種が含まれていればよく、各々単独で使用しても、併用してもよい。

【0040】本発明で用いられる臭素系難燃剤(D)としては、特に制限はなく、公知のものが利用できるが、例えば、テトラブロモビスフェノールAおよびその誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、臭素化ジフェニルエーテル、臭素化ポリカーボネートオリゴマーおよびその末端変性品、臭素化エポキシ樹脂(ビスフェノールAタ

イブ、ノボラックタイプ)およびその末端変性品、臭素化フェノキシ樹脂、トリスプロモフェニルフォスフェート、臭素化ポリスチレン、臭素化フェニレンエーテルオリゴマー等が好ましく用いられる。臭素系難燃剤(D)は、用いられる臭素系難燃剤の種類によっても異なるが、臭素含有量が10重量%以上のものが好ましく、さらには40~85重量%程度のものが好ましい。このような臭素含有量の臭素系難燃剤(D)を使用すると、樹脂組成物への難燃性付与が高いため好ましい。臭素含有量の割合が高いものほど、少ない添加量で難燃性以外の樹脂物性を損なうことなく難燃性を発現できる。臭素系難燃剤(D)の配合量としては、要求される難燃性の程度にもよるが、樹脂成分100重量部に対し、通常5~40重量部、好ましくは10~35重量部である。5重量部未満では樹脂組成物への難燃性付与効果が不十分となり、40重量部を超えると耐衝撃性や耐熱性が低下する。

【0041】本発明で用いられるアンチモン化合物(E)は、樹脂組成物の難燃性を向上させるものであり、公知のものが使用できる。例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンおよびアンチモン酸ソーダ等のアンチモン酸塩等が挙げられる。これらのアンチモン化合物としては、表面に処理を施したのも工業的に入手可能であり、表面処理を施したものを使用してもよい。アンチモン化合物(E)の使用量は、樹脂成分100重量部に対し、1~20重量部である。1重量部未満では臭素系難燃剤(D)との相乗効果による難燃性付与が不十分であり、20重量部を超えると最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する。

【0042】本発明で用いられるポリテトラフルオロエチレン(F)は、樹脂組成物の難燃性を向上させるものであり、その組成には特に制限はなく、公知のものを使用できるが、分子量が100万以上のポリテトラフルオロエチレン(F)が好ましい。ポリテトラフルオロエチレン(F)の分子量が100万未満では、高度の難燃性、例えば、UL94規格(米国アンダーライターズ・ラボラトリーズ)試験を満足させるためには多量の添加を必要とし、その結果、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の成形性と機械的強度が低下する。ポリテトラフルオロエチレン(F)は、樹脂成分100重量部に対し、0.001~0.5重量部配合される。0.001重量部未満では燃焼時のドリップがしやすくなる等、高度の難燃性付与が不十分となる傾向があり、0.5重量部を超えると、成形性、成型品の外観、耐熱性、耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0043】本発明で用いられる塩素化ポリエチレン(F)は、樹脂組成物の難燃性を向上させるものであり、その種類には特に制限はなく公知のものを使用できるが、塩素含有量が20~70重量%であるものが好ましく、さらには30~50重量%のものがより好まし

い。塩素化ポリエチレン(F)の配合量としては、樹脂成分100重量部に対し、0.1~10重量部である。0.1重量部未満では燃焼時のドリップがしやすくなる等、高度の難燃性付与が不十分となる傾向があり、10重量部を超えると、成形性、成型品の外観、耐熱性、耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0044】本発明に使用されるベンゾトリアゾール系化合物(G)は、樹脂組成物の耐光性を向上させるものであり、公知のものが使用できる。例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-テトラブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等が挙げられる。ベンゾトリアゾール系化合物(G)の配合量は、樹脂成分100重量部に対し0.1~3.0重量部である。0.1重量部未満では最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐光性が悪化する傾向にあり、3重量部を超えると耐熱性が低下する傾向にある。

【0045】本発明で使用されるシリコンオイル(H)は、樹脂組成物の難燃性を向上させるものであり、例えばポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルヒドロジェンシロキサン等が挙げられる。さらには、アルキル基の炭素数が通常1~18個であるポリジアルキルシロキサンのアルキル基を、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、およびアルコール変性して得られる変性シリコンオイルも使用できる。使用されるシリコンオイル(H)の粘度は、25℃の温度において、通常1~10000cStであり、好ましくは5~5000cSt、より好ましくは10~2000cStである。粘度が1cSt未満では、目的である難燃性を向上させる効果が乏しく、一方、10000cStを超えると樹脂への相溶性が低下する。シリコンオイル(H)は、樹脂成分100重量部に対し、0.001~0.5重量部配合され、好ましくは0.005~0.2重量部配合される。シリコンオイル(H)が0.001重量部未満では、最終的に得られる難燃性樹脂組成物がドリップし易くなり難燃性が悪化する。一方、0.5重量部を超えると難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する場合や、成形品の表面にシリコンオイル(H)がブリードアウトする場合がある。

【0046】本発明の難燃性樹脂組成物は、グラフト共重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)、臭素系難燃剤(D)、アンチモン化合物(E)、さらに必要に応じて、熱可塑性樹脂(C)、塩素化ポリエチレン(F)、ポリテトラフルオロエチレン(G)、ベンゾトリアゾール系化合物(H)、シリコンオイル(I)を、押出機または、バンバリーミキサー、加圧ニーダ

一、ロール等の混練機等を用いて溶融混練することにより製造できる。得られた難燃性樹脂組成物はそのまま、または、必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強剤、充填材、他の難燃剤、発泡剤、滑剤、可塑剤等を配合した後、成形品の製造原料として使用することができる。この難燃性樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等の各種成形方法によって、目的の成形品とされる。このような難燃性樹脂組成物の工業的用途例としては、車両部品、特に無塗装で使用される各種外装・内装部品、壁材、窓枠等の建材部品、食器、玩具、掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング、エ*

イオン交換水	145部
不均化ロジン酸カリウム	1.0部
オレイン酸カリウム	1.0部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0.4部
無水硫酸ナトリウム	0.1部
ターシャリドデシルメルカプタン	0.3部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド	0.5部
1,3-ブタジエン	26.2部
スチレン	1.4部

続いて、ピロリン酸ナトリウムを0.5部と、硫酸第一鉄を0.005部と、イオン交換水を5部からなる混合物を添加し、重合を開始した。重合温度57℃で、1,3-ブタジエンが68.6部、スチレンが3.6部からなる混合物を圧力ポンプにて滴下供給した。次いで、重合転化率が40%に達した時点で、ノルマルドデシルメルカプタンを0.3部添加し、さらに重合を継続した。8時間後、残存した1,3-ブタジエンを除去し、固形※

オレイン酸カリウム	2.2部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(70%溶液)	3.6部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0.3部
硫酸第一鉄七水塩	0.003部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.009部
イオン交換水	200部

これに、n-ブチルアクリレートと81.5部と、メタクリル酸を18.5部と、クメンヒドロパーオキシドを0.5部からなる混合物を2時間かけて添加し、添加終了後も2時間そのままの温度で重合を継続した。重合転化率は98%であり、平均粒子径150nmの肥大化用

【0049】(参考例3) グラフト共重合体(A-1)の製造

肥大化ジエン系ゴムラテックス(固形分として)	10部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.3部
イオン交換水	175部
ブチルアクリレート	40部
アリルメタクリレート	0.16部
1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート	0.08部
ターシャリーブチルヒドロパーオキシド	0.1部

*アコンハウジング等の家電部品、インテリア部材、船舶部材および通信機器ハウジング等が挙げられる。

【0047】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例中の%および部数は明記しない限りは重量基準とする。

(参考例1) ジエン系ゴムラテックス(G-1)の製造
下記各成分を10Lのステンレス製オートクレーブに仕込み、50℃に昇温した。

イオン交換水	145部
不均化ロジン酸カリウム	1.0部
オレイン酸カリウム	1.0部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0.4部
無水硫酸ナトリウム	0.1部
ターシャリドデシルメルカプタン	0.3部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド	0.5部
1,3-ブタジエン	26.2部
スチレン	1.4部

※分が40.2%、重合転化率が97%、重量平均粒子径70nmのジエン系ゴムラテックス(G-1)を得た。

【0048】(参考例2) 肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(K-1)の合成

冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、窒素気流下で下記各成分を仕込み、攪拌を行いながら内温65℃に昇温した。

★参考例1で調製したジエン系ゴムラテックス(G-1)100部(固形分として)に、参考例2で調製した肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(K-1)2.1部(固形分として)を攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌を続け肥大化されたジエン系ゴムラテックスを得た。肥大化後のジエン系ゴムの重量平均粒子径は380nmであった。次に、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器に、

を仕込んだ。反応器内の窒素置換を行い、ジャケット加熱器を60℃まで昇温した。内部の液温が50℃となつ*

*た時点で、

硫酸第一鉄七水塩	0.00015部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.00045部
ロングリット	0.24部
イオン交換水	5部

に溶解させた水溶液を添加した後、内温を75℃に上昇させ、ラジカル重合を開始させた。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させ肥大化されたジエン系ゴムとブチルアクリレートゴムとの複合ゴム質※10

※重合体のラテックスを得た。この複合ゴム質重合体ラテックスを少量サンプリングして測定した重量平均粒子径は300nmで、粒子径が100nm未満の粒子の重量は8%であった。次に、

ロングリット	0.15部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.65部
イオン交換水	10部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル	6.3部
スチレン	18.7部
ターシャリーブチルヒドロパーオサイド	0.11部

の混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了★ ★から5分後、

硫酸第一鉄七水塩	0.001部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.003部
ロングリット	0.15部
イオン交換水	5部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル	6.3部
スチレン	18.7部
ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド	0.19部
ノルマルオクチルメルカプタン	0.014部

からなる混合物を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度75℃の状態を10分間保持した後冷却☆

☆し、内温が60℃となった時点で、

抗酸化剤(吉富製薬工業(株)製アンテージW500)	0.2部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.2部
イオン交換水	5部

からなる水溶液を添加した。以上の操作により、肥大化されたジエン系ゴムとブチルアクリレートゴムとの複合ゴム質重合体に、アクリロニトリルとスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体(A-1)のラテックスを得た。得られたラテックス中の重合体の重量平均粒子径は、325nmであった。次いで、上記グラフト共重合体(A-1)ラテックスを全ラテックスの1.2倍量の45℃に加熱した硫酸0.6%水溶液中に攪拌しながら投入し、重合体を凝析させた。次いで液温を65℃に上昇させ5分間保持した後、さらに液温を90℃まで上◆

◆昇させ5分間保持した。次いで析出物を分離した後、この回収物を10倍量の蒸留水中に投入後10分間攪拌して洗浄を行った。この分散液を遠心脱水機で脱水処理し、さらに80℃で16時間乾燥し、グラフト共重合体(A-1)を得た。グラフト共重合体(A-1)中の残存乳化剤残量は、1.3%、アセトン不溶分量は82%、アセトン可溶成分の還元粘度は0.65dl/g、グラフト重合体の重量が1%減少する温度は320℃であった。

【0050】

(参考例4) ポリオルガノシロキサン(L-1)ラテックスの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン	98部
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン	2部
を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これに、	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.67部
イオン交換水	300部

からなる水溶液を添加し、ホモミキサーにて10000 * kg/cm² の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。一方、試薬注入容器、

回転/分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーにて200*50

21

22

冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応* *器内に、

ドデシルベンゼンスルホン酸

10部

イオン交換水

90部

を投入し、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合したオルガノシロキサンラテックスを4時間に亘って滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。次いでこの反応物を苛性ソーダ水溶液で中和した。このようにして得られたポリオルガノシロキサン(L-1)ラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を※10

※求めたところ、17.7%であった。また、ラテックス中のポリオルガノシロキサン(L-1)の重量平均粒子径は50nmであった。

【0051】(参考例5) グラフト共重合体(B-1)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例4で製造した、

ポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)

45.2部

エマールNC-35(ポリオキシエチレンアルキル

フェニルエーテルサルフェート;花王(株)製)

0.2部

イオン交換水

148.5部

を添加混合した後、

n-ブチルアクリレート

42部

アリルメタクリレート

0.3部

1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート

0.1部

t-ブチルヒドロパーオキサイド

0.11部

からなる混合物を添加した。この反応器に窒素気流を通20★で昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃で★

硫酸第一鉄七水塩

0.000075部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0.000225部

ロンガリット

0.2部

イオン交換水

10部

からなる水溶液を添加し、ラジカル重合を開始させた。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重☆

☆合を完結させポリオルガノシロキサン(L-1)とブチルアクリレートゴムとの複合ゴム質重合体のラテックスを得た。反応器内部の液温が70℃に低下した後、

ロンガリット

0.25部

イオン交換水

10部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル

2.5部

スチレン

7.5部

t-ブチルヒドロパーオキサイド

0.05部

の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了◆ ◆後、温度60℃の状態を1時間保持した後、

硫酸第一鉄七水塩

0.001部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0.003部

ロンガリット

0.2部

エマールNC-35(花王(株)製)

0.2部

イオン交換水

10部

からなる水溶液を添加し、次いで、

アクリロニトリル

10部

スチレン

30部

t-ブチルヒドロパーオキサイド

0.2部

からなる混合物を2時間にわたって滴下し重合した。滴* *下終了後、温度60℃の状態を0.5時間保持した後、

キュメンヒドロパーオキサイド

0.05部

を添加し、さらに温度60℃の状態を0.5時間保持し※ ※た後冷却した。このラテックスに、

ラテムルASK

(アルケニルコハク酸ジカリウム塩;花王(株)製)

0.5部

添加し、ポリオルガノシロキサン(L-1)とブチルア★50★クリレートゴムとからなる複合ゴム質重合体に、アクリ

23

ロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体(B-1)の重合ラテックスを得た。ラテックス中のグラフト共重合体(B-1)の重量平均粒子径は、120nmであった。次いで酢酸カルシウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体(B-1)のラテックス100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器(国産遠心器(株)製;H-130E)を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水*

アルケニルコハク酸ジカリウム	0.1部
イオン交換水	175部
n-ブチルアクリレート	50部
アリルメタクリレート	0.20部
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート	0.1部
ターシャリーブチルヒドロパーオキシド	0.1部

を仕込んだ。この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内※

硫酸第一鉄七水塩	0.00015部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.00045部
ロンガリット	0.24部
イオン交換水	5部

からなる水溶液を添加した後内温を75℃に上昇させ、ラジカル重合を開始させた。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完了させブチルアクリレートゴムのラテックスを得た。このアクリレートゴム重合体ラテックスを少量サンプリングして測定した複合ゴム重合体の重量平均粒子径は、270nmで、全重量に対する100nm未満の粒子の重量は3%であった。以下、アルケニルコハク酸ジカリウムの総使用量を合わせた以外は(参考例3)に記載した方法と同様にしてグラフト重合を行い、ブチルアクリレートゴムに、アクリロニトリルとスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体(X-1)のラテックスを得た。得られたラテックス中のグラフト共重合体(X-1)の重量平均粒子径は、295nmであった。また、(参考例3)に記載した方法と同様にしてラテックスからグラフト共重合体(X-★

肥大化ジエン系ゴムラテックス(固形分として)	60部
水酸化ナトリウム	0.10部
デキストローズ	0.45部
イオン交換水(肥大化ジエン系ゴムラテックス中の水を含む)	135部

からなる混合物を50℃に昇温した。その後、

硫酸第一鉄七水塩	0.01部
無水ピロリン酸ナトリウム	0.02部
イオン交換水	5部
からなる水溶液を添加し、さらに、	
アクリロニトリル	12部
スチレン	28部
トードデシルメルカプタン	0.7部
キュメンヒドロパーオキシド	0.2部

24

*処理した。次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(B-1)を得た。また、グラフト共重合体(B-1)中のアセトン不溶分は85%であり、アセトン可溶成分の還元粘度は0.58dl/gであった。

【0052】(参考例6)グラフト共重合体(X-1)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、

0.1部
175部
50部
0.20部
0.1部
0.1部

※部の液温が50℃となった時点で、

0.00015部
0.00045部
0.24部
5部

★1)の回収処理を行い、グラフト共重合体(X-1)粒子を得た。グラフト共重合体(X-1)中の残存乳化剤残量は1.6%、アセトン不溶分量は78%、アセトン可溶成分の還元粘度は0.61dl/g、グラフト共重合体の重量が1%減少する温度は330℃であった。

【0053】(参考例7)グラフト共重合体(X-2)の製造

参考例1で調製したジエン系重合体ラテックス(G-1)100部(固形分として)に、参考例2で調製した肥大化用酸基含有共重合体(K-1)ラテックス1.2部(固形分として)を攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌を続け肥大化されたジエン系ゴムラテックスを得た。肥大化後の重合体の重量平均粒子径は310nmであった。次に、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、

60部
0.10部
0.45部
135部

25

26

からなる混合物を180分かけて滴下供給し、その間内*
滴下終了直後、

キュメンヒドロパーオキサイド

0.1部

を添加し、内温65℃のまま1時間保持し、その後冷却
した。得られたラテックス中の重合体の重量平均粒子径※

* 温を50℃から65℃になるように調節した。
※は、330nmであった。得られたジエンゴム系グラフ
ト重合体のラテックスに、

抗酸化剤(吉富製薬工業(株)製アンテージW-400)

0.2部

25%ロジン酸カリウム水溶液

0.8部

イオン交換水

2.0部

からなる混合物を添加し、その後、このグラフト重合体
ラテックスの1.6倍量の60℃に昇温した1%硫酸水
溶液中に投入、さらに90℃で5分間保持し、洗浄、乾
燥することによってジエンゴム系グラフト共重合体(X
-2)を得た。グラフト共重合体(X-2)中の残存乳
化剤残渣量は、1.1%、アセトン不溶分量は83%、
アセトン可溶成分の還元粘度は0.35dl/g、グラ
フト共重合体(X-2)の重量が1%減少する温度は3
10℃であった。

【0054】参考例中の各種物性の測定は以下の方法で
行った。

(1) ラテックス中の(共)重合体の重量平均粒子径
MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定
器CHDF-2000を用いて測定した。

(2) 複合ゴム質重合体中における粒子径が100nm ★

アセトン不溶分(重量%) = 分離処理後の沈殿物乾燥重量 / アセトン抽出前の

グラフト共重合体重量 × 100 ... (1)

(4) グラフト共重合体中のアセトン可溶成分の還元
粘度

上記(3)において、遠心分離処理でアセトン不溶分を
分離して得た上澄み液から、アセトン溶媒を減圧蒸発さ
せてアセトン可溶成分を析出回収した。次いでこのアセ
トン可溶成分0.2gを100ccのN,N-ジメチル
ホルムアミドに溶解させて得られた溶液の溶液粘度を、
自動粘度計(サン電子工業(株)製)を用いて25℃で
測定した。そして、同条件で測定した溶媒粘度よりアセ
トン可溶分の還元粘度を求めた。

(5) グラフト共重合体中の乳化剤残渣量

グラフト共重合体中に含まれる乳化剤残渣を、アセトン
溶媒中でメタノールと塩酸によりメチルエステル化させ
た後、ろ過した。次いで、ろ液中の溶媒を減圧除去して
得られた残渣をノルマルヘキサンに溶解させ、これを水
洗した後、ガスクロマトグラフィー(島津製作所(株)
製GC-14B)にて定量分析求めた。

(6) グラフト共重合体の重量が1%減少する温度の測
定

セイコー電子工業(株)製「TG/DTA200」を用
い、昇温条件20℃/分の条件で測定した。

【0055】(実施例1~4および比較例1~2)参考
例3で製造したグラフト共重合体(A-1)、参考例5
で製造したグラフト共重合体(B-1)、参考例6およ
び7で製造したグラフト共重合体(X-1)および(X☆50

★m未満の粒子の重量割合

10 複合ゴム質重合体ラテックスの重量換算粒子径分布を、
MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定
器CHDF-2000を用いて測定し、これより100
nm以下の粒子径重量を求めた。

(3) グラフト共重合体中のアセトン不溶分量

冷却管および加熱器を備えたフラスコ中に、グラフト共
重合体約2.5g(秤量)およびアセトン80mlを入
れ、加熱器により65℃で3時間加熱抽出処理を行っ
た。冷却後、内液を日立工機(株)遠心分離器を用いて
15000回転/分の条件で30分処理してアセトン不
溶分を分離し、ついで上澄みを取り除いた後の沈殿物を
乾燥後、その重量を測定し、以下の式(1)で算出し
た。

☆-2)、アクリロニトリル成分29%およびスチレン成
分71%よりなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液
から25℃で測定した還元粘度が0.60dl/gであ
るアクリロニトリル-スチレン共重合体(SAN樹
脂)、臭素系難燃剤として片末端変性テトラプロモビス
フェノールA(坂本薬品(株)製「SR-T104
N」)、三酸化アンチモン、塩素化ポリエチレン(ダイ
ソー(株)製「ダイソラックE-230」)、ポリテ
ラフルオロエチレン(ダイキン工業(株)F201
L)、ベンゾトリアゾール系化合物として旭電化工業
(株)製「アデカスタブLA-36」を表1に示す樹脂
配合にて計量し、さらに、ステアリン酸カルシウム、エ
チレンビスステアリルアミドを樹脂成分100部に対し
てそれぞれ、1.0部、0.2部添加した後、ヘンシェ
ルミキサーを用いて混合し、この混合物を200℃に加
熱した脱気式押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30)
に供給し、混練してペレットを得た。得られたペレット
を用いて測定したアイゾット衝撃強度、メルトフローレ
ート(MI)、ロックウェル硬度、成形光沢度、難燃
性、耐薬品性の結果を表1に示す。また、上記の樹脂配
合のうち、使用するカーボンブラックに変えて酸化チタ
ン(CR60-2:石原産業(株)製)を3部添加した
以外は同様の方法で白着色ペレットを作製したのち、こ
れを用いて白着色成形板を成形した。この白着色板を用
いた耐光性試験結果を表1に示す。

【0056】(1)アイゾット衝撃強度の測定
ASTM D256に準拠した方法により行い、23℃
雰囲気下で12時間以上アイゾット試験片を放置した後
測定を行った。

(2)メルトフローレート(MI)の測定
ASTM D1238に準拠する方法で、バレル温度2
00℃、加重49Nの条件で実施した。

(3)表面硬度(ロックウェル硬度)の測定
ASTM D785に準拠する方法により行った。

(4)成形光沢度
100mm×100mm×3mm板の成形を日本製鋼所
(株)製射出成形機J85-ELIIを用いてシリンダ
ー設定温度200℃、金型温度60℃、インジェクショ
ンスピード50%の条件で行い、得られた成形板を用い
て測定した。

(5)難燃性
厚さ1/16インチの試験片を山城精機(株)製射出成
形機SAV-60を用いてシリンダー設定温度200
℃、金型温度60℃の条件で作製し、この試験片について
UL-94規格の垂直試験法に準じてドリップが起こる
まで連続して接炎することによりドリップ開始時間を測*

$$\text{光沢度保持率}(\%) = 500 \text{時間曝露後光沢度} / \text{曝露前光沢度} \times 100 \dots ($$

2)

【0057】

※【表1】

		実施例 1 実施例 2 実施例 3 実施例 4 比較例 1 比較例 2					
		23	46	—	23	—	—
樹脂組成物 (重量部)	グラフト共重合体(A-1)	23	46	—	23	—	—
	グラフト共重合体(B-1)	23	—	46	23	—	—
	グラフト共重合体(X-1)	—	—	—	—	46	—
	グラフト共重合体(X-2)	—	—	—	—	—	38
	熱可塑性樹脂(C)	SAN樹脂	54	54	54	54	62
	臭素系難燃剤(D)	SR-T104N	25	25	25	25	25
	アンチモン化合物(E)	三酸化アンチモン	7	7	7	7	7
	塩素化ポリエチレン(F)	ダイソラック E-230	2.5	2.5	2.5	—	2.5
	ポリテトラフルオロエチレン (G)	F201L	—	—	—	0.1	—
	ベンゾトリアゾール系化合物 (H)	アデカスタブ LA-36	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性評価結果	シリコンオイル(I)	L-45	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	アイゾット衝撃強度(J/m)	110	118	109	121	45	125
	メルトフローレート(g/10分)	3.4	3.8	3.2	3.1	3.3	3.4
	ロックウェル硬度(Rスケール)	97	98	99	99	97	99
	成形光沢度(%)	94	93	92	90	93	94
	難燃性[UL-94]	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	耐薬品性	イソプロピルアルコール(%)	0.6	0.5	0.7	0.6	0.4
		ジオクチルフタレート(DOP)(%)	0.8	0.6	1.0	0.7	0.6
		マイベット(%)	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0
	耐光性	変色度(—)	17	16	17	14	16
		光沢度保持率(%)	55	64	52	58	53

【0058】実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

- 1) 実施例1～4の、グラフト共重合(A-1)および/またはグラフト共重合(B-1)を含有する樹脂組成物は、いずれも高いアイゾット衝撃強度、良好な成型外観および難燃性、耐光性、耐薬品性を示した。
- 2) 特定の複合ゴム質重合体を適用していないアクリルゴム系グラフト共重合体(X-1)のみを含有する比★50

*定してUL-94グレードを決定した。

(6)耐薬品性

樹脂組成物の2mm厚プレス成形板を予め成形し、これより35mm×120mmの試験片を切り出し、長径120mm、短径40mmの1/4楕円治具に取り付ける。薬品を試片表面に塗布した後、ポリエチレンフィルムで覆った状態とし、25℃で4時間薬品に暴した。その後、試験片の表面状態を観察し、クラックの発生しない最大応力歪み値を耐薬品性の指標とした。また、薬品としては下記のものを使用した。

イソプロピルアルコール

ジオクチルフタレート(DOP)

(株)花王製マイベット(登録商標)

(7)耐光性

100mm×100mm×3mm白着色板をサンシャインウエザーメーター(スガ試験機(株)製)でブラックパネル温度63℃、サイクル条件60分(降雨:12分)にて500時間処理した後の色差計で測定した変色の度合い(ΔE)および下記式(2)で算出した光沢度保持率により評価した。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように本発明の難燃性樹脂組成物は、二種のグラフト共重合体(A)および(B)の少なくとも一方を含有し、さらに臭素系難燃剤(D)

とアンチモン化合物(E)を含有するので、難燃性に優れていることはもちろん、衝撃強度、耐光性、耐薬品性にも優れている。よって、本発明の難燃性樹脂組成物は、産業における利用価値が極めて大きい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 L 101/16

C 08 L 101/00

(72)発明者 横浜 久哉

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

Fターム(参考) 4J002 BB244 BC06Y BD154 BG03Y

BG05Y BG07Y BG09Y BN20X

BN21W BN22W CF05Y CG01Y

CP035 CP095 DE097 EB046

EB136 EU178 FD048 FD135

GQ00

4J026 AC15 BA04 BA05 BA06 BA27

BA31 BB01 BB03 BB04 DA04

DA07 DA12 DA13 DA16 DB04

DB12 DB13 DB16 FA02 GA09